

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND  
Tehnoloogiainstituut

Sven-Erik Mändmaa

**IOONJUHTIVATE SÜSINIKELEKTROODIDE  
VALMISTAMINE VURRKATTURIGA**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: Materjalitehnoloogia teadur Anna-Liisa Peikolainen

Materjalitehnoloogia spetsialist Arko Kesküla

Kaitsmisele lubatud .....

Juhendaja .....

*allkiri, kuupäev*

Tartu 2014

## Sisukord

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1   | Sissejuhatus.....  | 3  |
| 2   | Valdkonna ülevaade.....  | 5  |
| 2.1 | Ioonsed elektroaktiivsed süsinik-polümeer komposiit aktuaatorid.....   | 5  |
| 2.2 | Ioonsete elektroaktiivsete süsinik-polümeer komposiit aktuaatorite valmistamise meetodid.....                  | 6  |
| 2.3 | Vurrkatmine .....  | 7  |
| 2.4 | Homogeensuse hindamine .....   | 10 |
| 3   | Ekspérimentaalne osa.....  | 13 |
| 3.1 | Elektroodi suspensiooni valmistamine .....   | 13 |
| 3.2 | Elektroodi valmistamine vurrkatmise teel .....   | 14 |
| 3.3 | Homogeensuse hindamine .....   | 16 |
| 4   | Tulemused ja arutelu.....  | 18 |
| 5   | Kokkuvõte.....   | 25 |
| 6   | Tänuavaldused .....  | 26 |
| 7   | Fabrication of ion-conducting carbon polymer composite electrodes by spin coating .....                        | 27 |
| 8   | Kasutatud kirjanduse loetelu.....  | 28 |
|     | Lisa 1 Vurrkatturiga valmistatud elektrodid (proovid 1 – 8).....   | 29 |
|     | Lisa 2 Vurrkatturiga valmistatud elektrodide pinnajuhtivused (proovid 9 – 15).....                             | 30 |
|     | Lisa 3 Vurrkatturiga valmistatud elektroodi (proovid 9 – 15): normaliseeritud pinnajuhtivused ja paksused..... | 32 |
|     | Lisa 4 Metoodiline juhend elektroodi valmistamiseks .....  | 36 |
|     | Lisa 5 Vurrkatturiga valmistatud aktuaatori liigutuse mõõtmine .....   | 38 |

# 1 Sissejuhatus

Mehhatroonikas, mikrorobootikas, meditsiinis, biomehaanikas ja mujal eksisteerib aina kasvav nõudlus spetsiifiliste omadustega aktuaatorite järele. Praegused tehnoloogiad baseeruvad põhiliselt elektrimootoritel ning pneumaatilistel mehhanismidel, mis on sageli liiga rasked, suured, keerukad ning mürarikkad.[1,2]

Polümeersete elektromehaaniliste aktuaatorite arendamise eesmärgiks on luua seadmed, mis erineksid tänapäevastest tehnoloogiast ja pigem jäljendaksid bioloogilisi süsteeme.

Bioloogiliste lihaste funktsionaalsusest ja mitmekülgisusest tulenevalt esitatakse bioonilistele lihastele järgmisi nõudeid:[2]

- suur liikuvus,
- lühike reaktsiooniaeg,
- väiksed mõõtmed,
- mehaaniline ja keemiline vastupidavus,
- pikk eluiga,
- suur võimsuse/mahu suhe,
- suur võimsuse/massi suhe,
- suur jõutihedus,
- kõrge efektiivsusega energiamuundus.

Ioonised elektroaktiivsed süsinik-polümeer komposiit aktuaatorid vastavad mitmetele nendest nõuetest.

Kvaliteetse kihilise komposiidi üks oluline omadus on selle kihtide homogeensus suure pinna ulatuses ja kihtide omavaheline adhesioon.

Vurkatmist kasutatakse laialdaselt ühtlaste õhukeste kilede valmistamiseks ning siledade pindade katmiseks õhukeste kihtidega. Süsinikelektroodidega ioonseid aktuaatoreid on vurrkatmise teel valmistatud varemgi, kuid valdavalt süsiniknanotorudest või süsiniknanotorude lisandiga juhtivpolümeeridest.[3] Teadaolevalt pole karbiidse süsiniku baasil õhu käes töötavaid ioonseid elektroaktiivseid polümeer-komposiit aktuaatoreid vurrkatmise teel varem valmistatud.

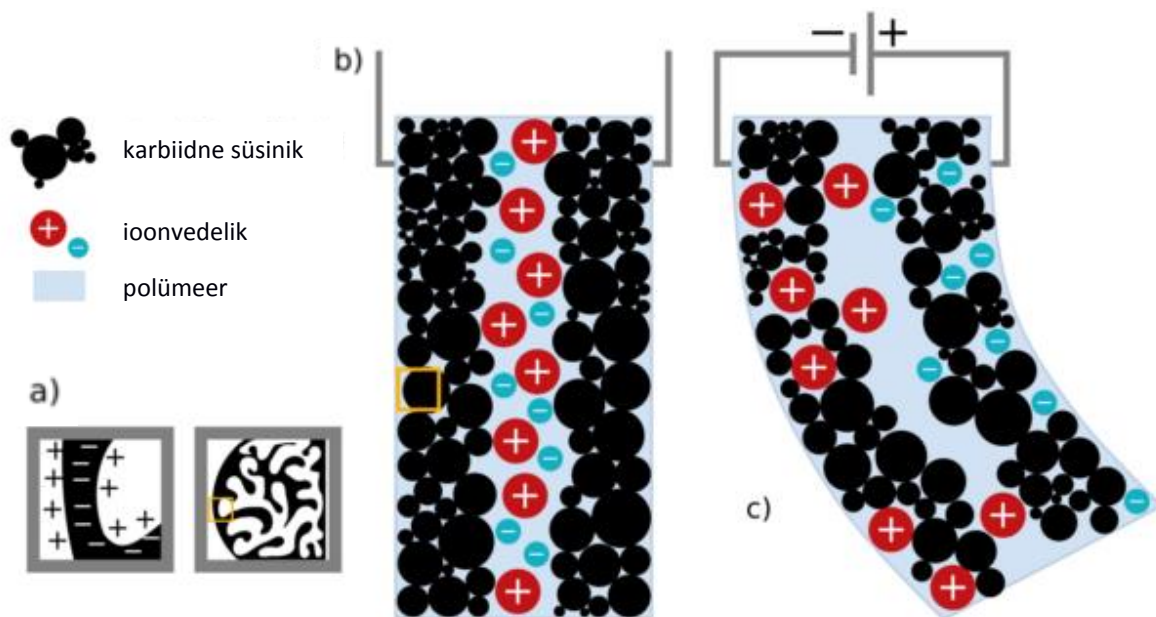
Töö eesmärk on uurida vurrkatmise rakendamise võimalust ioonsete elektroaktiivsete süsinik-polümeer komposiit aktuaatorite valmistamiseks, keskendudes aktuaatori elektrodide valmistamise metoodika väljatöötamisele. Erilist huvi pakub valmistamismeetodi automatiseerimise võimalus aktuaatorite suuremamahuliseks tootmiseks nii teadustöö kui rakenduse jaoks.

## 2 Valdonna ülevaade

### 2.1 Ioonised elektroaktiivsed süsinik-polümeer komposiit aktuaatorid

Ioonised elektroaktiivsed süsinik-polümeer komposiit (*carbon polymer composite (CPC)*) aktuaatorid koosnevad kahest süsinikelektroodist ning neid eraldavast membraanist (Joonis 1). Lisaks sisaldab komposiit ioonvedelikku. Kogu materjali struktuur on poorne ning võimaldab ionide liikumist komposiidi ulatuses.

Pinge rakendamisel elektroodidele tekib elektrivälja mõjul materjalis ionide difusioon ja elektriline kaksikkiht süsinikuosakese pinnal. Ioonide ümberpaiknemise tagajärjel komposiit paindub.



Joonis 1. a) Elektrilise kaksikkihi tekkimise skeem. b) Ioonse CPC aktuaatori skeemaatiline esitus tavaolekus ja c) pingestatult.[4]

## 2.2 Ioonsete elektroaktiivsete süsinik-polümeer komposiit aktuaatorite valmistamise meetodid

Eristatakse kahte valmismetodit: kiht-kihilt valmistamise meetod ja otsene koostemetod.

Kiht-kihilt (*layer-by-layer (LbL)*) valmistamise protsessi käigus valmistatakse aktuaatori elektroodid ja membraan üksteisest eraldi vormi valamise teel. Eraldiseisvad kihid seotakse omavahel kuumpressimise teel kolmekihiliseks komposiidiks.[5]

Kihtide eraldi valmistamise käigus saab iga kile juures kasutada aineid, mis võivad kihte otse üksteise peale valmistades soovimatult reageerida alumiste kiledega. Sellise lähenemisega avardub potentsiaalsete lähteainete valik.

Meetod on töökindel ning sobib katseobjektide laboratoorseks valmistamiseks, kuid sellel viisil kilede tööstuslik valmistamine on etappide rohkuse tõttu ebapraktiline ning saadavate kilede omadused ei ole kogu vormi ulatuses ühesugused. Vormis moodustuval kilel võivad vormi servades tekkida suured kahjustused, mis kaasnevad kile kokkutõmbumisega kuivamisel. Lisaks peab kile kuivama pikka aega segamatult horisontaalses asendis, sageli spetsiaalses keskkonnas. Pikaajalisel suspensiooni seismisel võib esineda süsinikuosakeste sedimenteerumist. Kile eemaldamine vormist kilet kahjustamata on vilumust- ning aeganõudev. Selle meetodiga valmistatud kilede paksused jäävad suurusjärku 100 µm.[1]

Kihid seotakse omavahel valmiskujul kuumpressimise teel. Selle etapi käigus võivad aga muutuda kile omadused ning ebasobivatel tingimustel pressides võivad kihid delamineeruda.

Otsese koostemetodi (*direct assembly process (DAP)*) käigus valmistatakse aktuaatori elektroodid otse membraani pinnale.[5]

Lihtsaimal juhul kantakse elektroodi kihid membraani pinnale pintsliga. Sobiva paksuse saavutamiseks värvitakse membraani korduvalt. Selle meetodiga pole võimalik valmistada õhukesti kilesid, sest ühe värvikihi ulatuses esineb paksuse erinevusi, mis korduval katmisel kaovad.

Õhemate kilede valmistamiseks kasutatakse pihustamismetodit, kus süsiniku suspensioon pihustatakse membraanile. Pihustamismetodiga valmistatud elektroodid nõuavad juhtivuse saavutamiseks mitmekordset pihustamist. Pihustamiste vahel peavad kihid kuivama. Meetodi

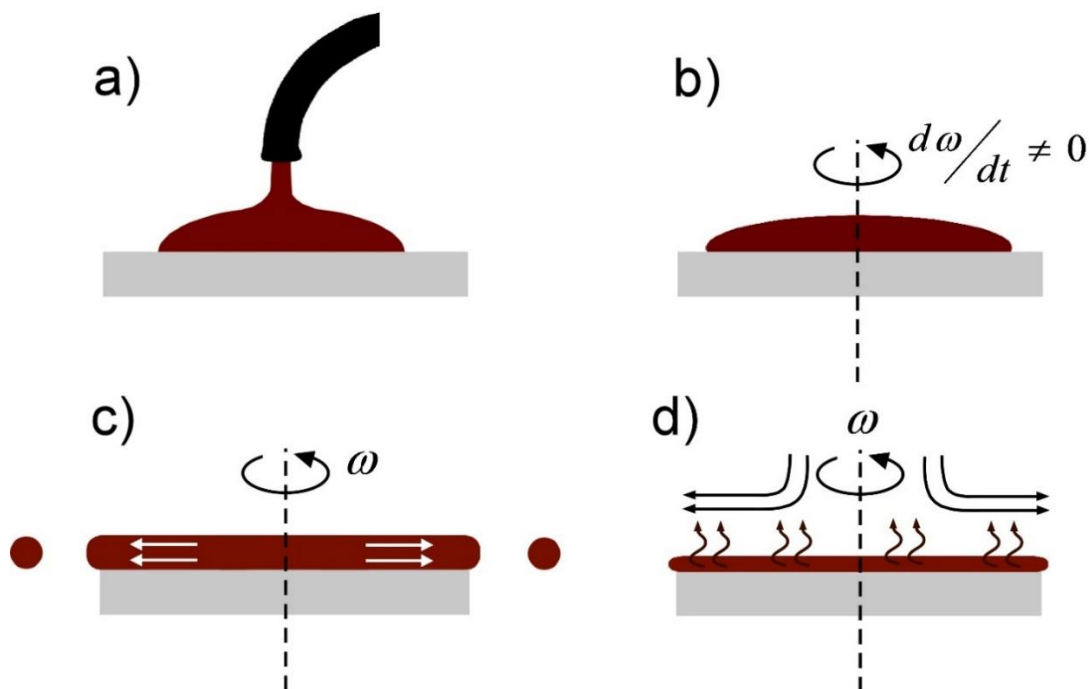
puudusteks on suur materjalikulu, kuna suur osa pihustatavast ainest ei jõua membraanile, ning aeganõudev valmistamisprotsess.

Spetsiifiliste elektrootide valmistamiseks kasutatakse printimist. Printer võimaldab valmistada peeneid mustreid ning väga õhukesi elektrootde. Masina seadistamisega kaasnev materjali kulu on tunduvalt suurem kui elektrootide valmistamiseks vajalik. Tahkeid osakesi ja tahkuvaid polümeerilahuseid printides takistab sujuvat elektrootide valmistamist sage printeri mikrodüüside ummistumine. Miinusteks võib pidada ka eriväljaõpet nõudva keeruka seadmega töötamine.

### **2.3 Vurrkatmine**

Vurrkatmine on teaduses ja tööstuses laialdaselt kasutatav meetod pindade katmiseks õhukeste ja ühtlase paksusega kiledega. Vurrkatmise osaline mehhaniseeritus ja seadme kiirus võimaldavad suuremahulist tootmist. Parameetrite kontrollitavus tagab kilede tootmisel reprodutseeritavuse.[6]

Vurrkatmiseks nimetatakse protsessi, kus horisontaalne pöörlev alus kaetakse lahusega. Vurrkatmisel eristatakse kolme etappi (Joonis 2). Esimeses etapis kaetakse paigalseisev või aeglaselt pöörlev alus lahusega (Joonis 2 a). Teises etapis kiirendatakse aluse pöörlemiskiirus maksimaalseks ning tsentrifugaaljõu mõjul valgub lahus üle terve aluse (Joonis 2 b). Üleliigne lahus voolab üle pöörleva substraadi serva (Joonis 2 c). Kolmandas etapis on suspensiooni voolamine lõppenud ning solventi aurustumise või aine polümerisatsiooni tulemusena jääb pinda katma ühtlane kile.[6–8]



Joonis 2. Vurrkatmise protsessi sammud: a) suspensiooni pipeteerimine alusele (etapp I); b) kiirendus, c) voolamine (etapp II); d) aurustumine (etapp III).[8]

Lahuse tihedus ja viskoossus ning aluse pöörlemiskiirus mõjutavad kile paksust (lk 9 valem (5)). Suurema viskoossuse ning väiksema aluse pöörlemiskiiruse ja tihedusega tekib paksem kile.[9,10] Lisaks mõjutavad tulemust ka keskkonnategurid nagu temperatuur, õhuniiskus ja õhuvool. Kihi kvaliteet on tagatav kõigi nende parameetrite kontrollimisega. Vurrkatmisega saab toota kilesid paksusega mõnekümnest nanomeetrist mõnesaja mikromeetrini.[6]

Enamasti kasutatakse vurrkatmisel polümeerilahuseid ja kolloidlahuseid, millega kaetakse siledaid pindu.[9] Sellistel tingimustel on protsess osaliselt analüütiliselt kirjeldatav ning suspensiooni käitumine on ennustatav ja kontrollitav.

Vurrkatmise lihtsaima juhu, viskoosne vedelik pöörleval alusel, analüütiliseks kirjeldamiseks tehtavad lihtsustused on: pöörlev alus on lõpmatult suur, horisontaalne ja eelnevat juba märg; vedeliku viskoossus on konstantne; vedeliku kiht on radiaalselt sümmeetriline; vedelik ei aura; voolamine toimub ainult horisontaalses tasandis; Coriolisi efekti ja gravitatsiooni mõju ei arvestata.[8,11]



Süsteemi kirjeldatakse silindrilistes polaarkoordinaatides  $(r, \theta, z)$ . Vedeliku radiaalne kiirus  $v$  on leitav viskoossuse ja ühikulisele ruumalale mõjuva tsentrifugaaljõu võrdusest:

$$-\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = \rho \omega^2 r, \quad (1)$$

kus  $\eta$  on viskoossus,  $\rho$  on tihedus ja  $\omega$  nurkkiirus. Arvestades ääritingimusi, et aluse pinnal ( $z=0$ ) on  $v=0$  ja vedeliku pinnal ( $z=h$ ), on  $\partial v / \partial z = 0$ , kus  $h$  on vedeliku kihi paksus, avaldub võrrandit (1) integreerides vedeliku radiaalne kiirus

$$v = \frac{1}{\eta} \left( -\frac{1}{2} \rho \omega^2 r z^2 + \rho \omega^2 r h z \right). \quad (2)$$

Vedeliku radiaalne voog  $q$  on

$$q = \int_0^h v dz = \frac{\rho \omega^2 r h^3}{3\eta}. \quad (3)$$

Pannes selle pidevuse võrrandise

$$r \frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial(rq)}{\partial r}, \quad (4)$$

avaldub vedeliku kihi paksuse sõltuvus ajast valemiga

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K \frac{1}{r} \frac{\partial(r^2 h^3)}{\partial r}, \quad K = \frac{\rho \omega^2}{3\eta} \quad (5)$$

Vaadates ainult paksuse ajalist sõltuvust

$$\frac{dh}{dt} = -2Kh^3, \quad (6)$$

on näha, et paksem vedeliku kiht õheneb tunduvalt kiiremini ning ebaühtlused vähenevad aja jooksul.

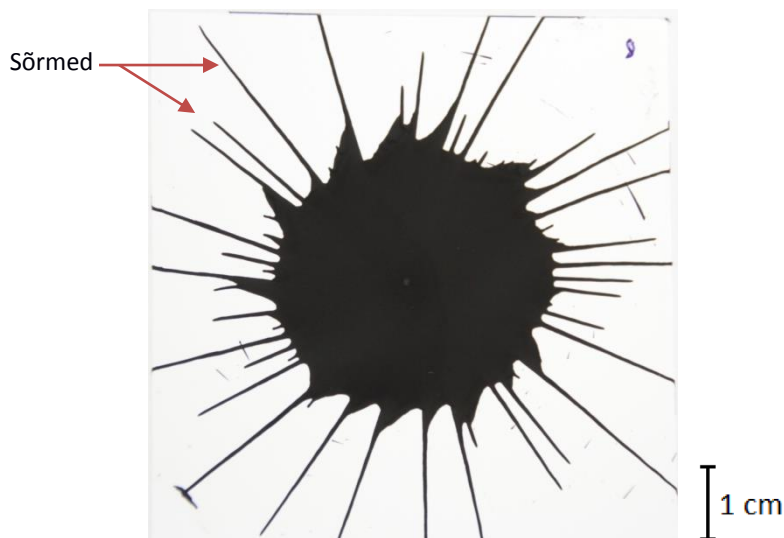
Selles töös kaetakse vurrkatmise teel poorset membraani süsinikosakesi sisaldava suspensiooniga. Nii substraat kui ka suspensioon raskendavad oluliselt protsessi juhtimist ning peaaegu ükski eelnevatest lihtsustustes pole kasutatav selle protsessi kirjeldamisel. Näiteks

difundeerub suspensioonis olev solvent membraani ning selle tulemusena muutub suspensiooni viskoossus valgumise käigus.

## 2.4 Homogeensuse hindamine

Selles töös loetakse homogeenseks elektroodi, mille paksus ning elektrilised omadused on terve elektroodi ulatuses konstantsed.

Elektroodide kvaliteedi esmane hindamine käib visuaalsel vaatlusel. Selle käigus ilmnevad suuremad defektid elektroodi pinnal. Elektroodi serva tekkivad “sõrmed” võimaldavad näha suspensiooni ebahürtlase voolamise märke (Pilt 1). “Sõrmed” moodustavad substraadile voolukanalid, mida mööda voolab suspensioon radiaalselt substraadilt maha ning pind jääb osaliselt katmata.[12]



Pilt 1. Lahuse voolamise tagajärjel tekkinud “sõrmed” elektroodi servas.

Mõõtes elektroodi paksust terve pinna ulatuses on võimalik teha järeldusi selle kohta, kas süsinikuosakesed moodustuvad tsentrifugaaljõu mõjul (valem (7)) suurusjaotuse, kus suuremad osakesed on liikunud elektroodi tsentrist kaugemale kui väiksed.

$$F = m\omega^2 r, \quad (7)$$

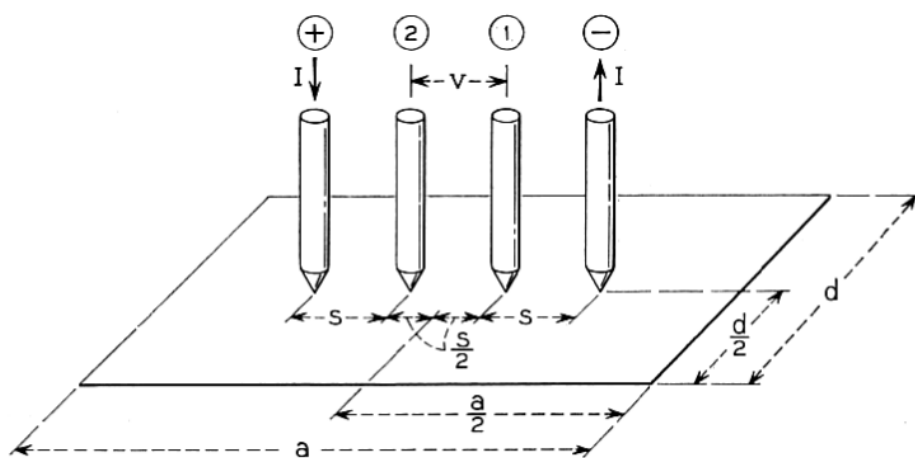
kus  $F$  tähistab osakesele mõjuvat tsentrifugaaljõudu,  $m$  osakese massi,  $\omega$  pöörlemise nurkkiirust ning  $r$  osakese kaugust pöörlemisteljest. Et süsinikuosakese piires on elektrijuhtivus suurem kui

süsinikuosakeste vahel, võiks selle efekti olemasolu korral olla elektrijuhtivus elektroodi servades kõrgem kui elektroodi keskosas.

Elektroodi süsinikosakeste suuruse jaotust tsentrist erinevatel kaugustel on võimalik tuvastada skaneeriva elektronmikroskoobiga (SEM). Ristlõike uurimine SEM-ga võimaldab uurida ka elektroodi ja membraani piirpinda ning väga täpselt mõõta elektroodi paksust.

Elektroodi elektrilisi omadusi kirjeldatakse pinnajuhtivuse ja pinnatakistusega, mida sageli kasutatakse kilede ja õhukeste kehade elektriliste omaduste iseloomustamiseks. Kuna elektroodi paksus on väga väike, võrreldes teiste mõõtmetega, ning elektroodi all oleva membraani takistus on suur, võib elektroodi lihtsustada kahedimensionaalseks juhtivaks kehaks. Mõõtes pinnatakistust kile erinevates punktides, saab tuvastada selle varieeruvust elektroodi ulatuses ning hinnata kile homogeensust.

Pinnatakistuse mõõtmiseks kasutatakse sageli neli-punkt sondi. Selles töös kasutatakse konfiguratsiooni, mis on kohandatud õhukeste kilede pinnatakistuse mõõtmiseks.[11,13]



Joonis 3. Neli-punkt sondi skemaatiline esitus ning asetus riskülikukujulisel proovil.[11]

Lõpmatul pinnal olev vooluallikas tekitab pingelangu

$$\varphi - \varphi_0 = -\frac{I\rho_s}{2\pi} \ln r, \quad (8)$$

kus  $\varphi$  on potentsiaal,  $I$  vooltugevus,  $\rho_s$  pinnatakistus ja  $r$  kaugus vooluallikast. Dipooli tekitatud potentsiaal lõpmatul pinnal on

$$\varphi - \varphi_0 = \frac{I\rho_s}{2\pi} \ln \frac{r_1}{r_2}, \quad (9)$$

kus  $r_1$  ja  $r_2$  on kaugused dipooli allikatest. Neli-punkt sondis käituvad kaks äärmist kontakti dipoolina. Sellest tulenevalt avaldub lõpmatul pinnal, kui kõik neli sondi on paigutatud võrdsete vahedega ühele sirgele, kahe keskmise sondi potentsiaalide vahe valemiga

$$\Delta\varphi = V = \frac{I\rho_s}{\pi} \ln 2. \quad (10)$$

Pinnatakistus avaldub valemiga

$$\rho_s = \frac{V}{I} \frac{\pi}{\ln 2} = \frac{V}{I} C, \quad C = \frac{\pi}{\ln 2}. \quad (11)$$

Lõpliku pinna korral lisandub konstandile  $C$  pinnageomeetriast ning mõõteseadme parameetritest tulenev parand  $F(g)$ . [11]

$$C' = CF(g). \quad (12)$$

Pinnatakistuse ühikuks on  $\Omega/\square$  või  $\Omega/\text{sq}$  (ruut ingl *square*), mis on õhukese ruudukujulise kile elektritakistus olenemata ruudu suurusest. Dimensioonilt on see võrdne takistuse ühikuga, kuid kasutatav ainult pinnatakistuse kirjeldamiseks.

Selles töös kasutatakse kilede elektriliste omaduste kirjeldamiseks pinnajuhtivust, mis on pinnatakistuse pöördväärtus ja mille ühikuks on  $S \cdot \square$ .

### 3 Eksperimentaalne osa

#### 3.1 Elektroodi suspensiooni valmistamine

Suspensiooni töötlemiseks ultraheliga kasutati ultrahelisoni UP200S (Hielscher Ultrasonics GmbH, Saksamaa). Suspensiooni soojendamiseks ning segamiseks kasutati magnetsegajaga pliiti AREC.X (VELP Scientifica, Itaalia). Koostisosad kaaluti analüütilisel kaalul AB 204-S/PH (Mettler Toledo, Šveits). Suspensiooni valmistamisel kasutati lahusti ning suspensiooni ruumala mõõtmiseks pipette mLine 10 – 1000 µl ja 500 – 5000 µl (BIOHIT, Soome).

Elektroodi valmistamiseks kasutati polümeerina polü-(vinülideendifluoriid-ko-heksafluoropropüleeni) (PVdF(HFP)) ( $M_a \sim 130000$ , Fluka, Saksamaa). Ioonvedelikuks võeti 1-etüül-3-metüülimidasooliumtetrafluoroboraati (EMIBF<sub>4</sub>) ( $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich, Saksamaa). Solvendiks valiti 4-metüül-2-pentanoon (MP) ( $\geq 99\%$ , Fluka, Saksamaa). Süsinikuks kasutati titaankarbiidist valmistatud süsinikku (CDC) (eripind 1444 m<sup>2</sup>/g, osakeste suurus 1-3 µm, Skeleton Technologies OÜ, Eesti).

Suspensiooni koostis põhineb J. Toropi uurimusel, kus leiti, et optimaalne koostisosade suhe on 35 % PVdF(HFP), 35 % EMIBF<sub>4</sub> ning 30 % CDC.[14] F. Kaasiku töö põhjal valiti solvendiks MP, mida varem on kasutatud samal polümeeril põhineva membraani valmistamiseks.[5] N,N-imetüülsetamiidi (DMAc) ei kasutatud elektroodi suspensiooni valmistamiseks, sest see lahustas substraadiks kasutatava membraani.

Viaali kaalutakse 0,66 g PVdF(HFP). Kuna polümeer on graanulite kujul, arvutatakse teiste komponentide hulk polümeeri koguse järgi. Viaali lisatakse 6,6 ml MP-d ning seejärel pannakse polümeer 70 °C juures 24 tunniks lahustuma. Viaal on suletud, et vältida solvendi aurustumist.

Teise viaali kaalutakse 0,57 g CDC ja 0,66 g EMIBF<sub>4</sub>, ja lisatakse 6,6 ml MP-d ning töödeldakse segu ultrahelisoniga 30 minutit 140 W võimsusega. Viaal on kaetud, et vähendada solvendi aurustumist.

Teise viaali sisu lisatakse polümeerilahusele loputades seejärel viaali veel 2,2 ml MP-ga, et saada kätte ka viaali seintele jäänud süsinik.

Saadud suspensiooni töödeldakse samaaegselt ultrahelisoni ja magnetsegajaga 30 minutit temperatuuril 70 °C, et saavutada võimalikult homogeenne suspensioon.

Pidavalt segades pipeteeritakse suspensioon 1,3 ml kaupa 3 ml viaalidesse.

Segamise katkedes sedimenteerub CDC suspensioonist (Pilt 2). Hindamaks sedimenteerumise mõju katse tulemustele võrreldi suspensioonide tihedusi väiksemates viaalides.



*Pilt 2. Sedimenteerunud CDC.*

Suspensiooni viskoossuse mõõtmiseks kasutati reomeetrit MCR 101 (Anton Paar GmbH, Saksamaa). Suspensiooni töötlemiseks ultraheliga ning soojendamiseks kasutati ultrahelivanni Sonorex digital 10P DK 102 P (Bandelin, Saksamaa).

Viskoossust mõõdeti temperatuuril, mille juures viidi läbi vurrkatmist. Vahetult viskoossuse mõõtmise eel soojendati suspensioonid 70 °C-ni ja segati ultrahelivannis, et suurendada proovi homogeensust.

### **3.2 Elektroodi valmistamine vurrkatmise teel**

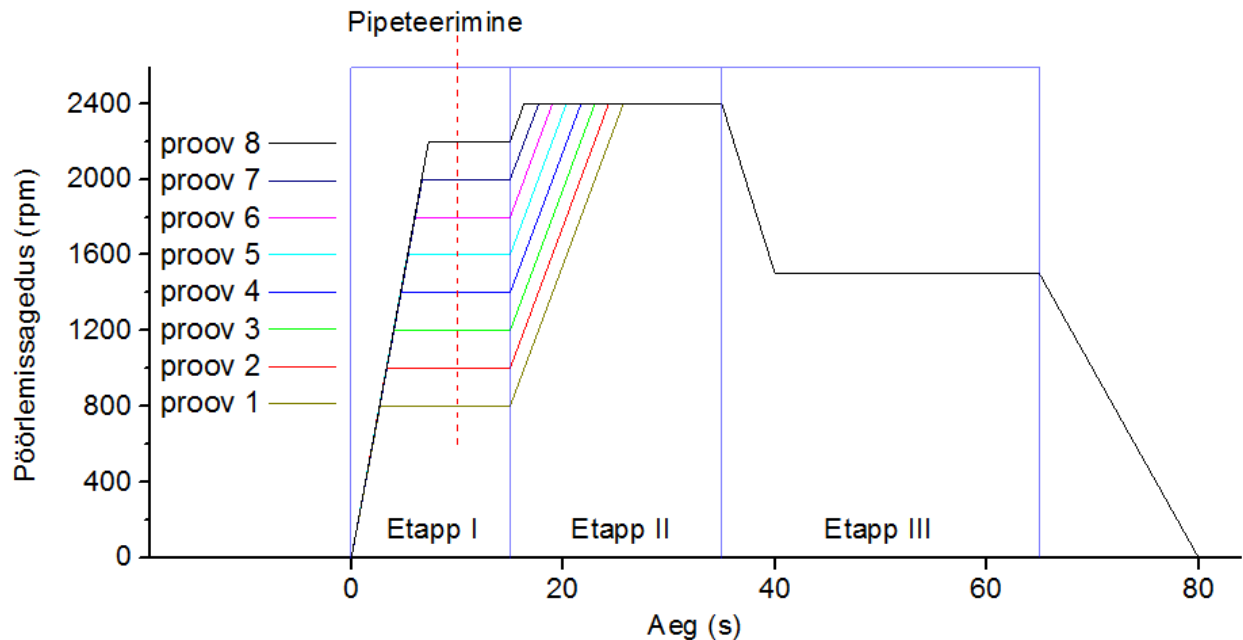
Elektroodi valmistamiseks kasutati vurrkatturit WS-650 (Laurell Technologies Corporation, USA). Suspensiooni pipeteerimiseks vurrkatmise käigus kasutati elektroonilist automaatpipetti Proline 710020 (BIOHIT, Soome) seadme poolt võimaldatud maksimaalse pipeteerimise kiirusega (kiirus 5).

Elektroodid valmistati tööstuslikult toodetud membraani Immobilon-P Transfer Membrane PVDF 0,45 µm (Merck Millipore, USA) pinnale. Kommertsiaalse membraani kasutamisega eeldatakse, et kõigi katsete korral on membraani omadused ühesugused ja elektroodide erinevused tulenevad vaid vurrkatmise metoodikast.

Vurrkatmisel toimuvad kõik protsessid väga kiiresti ning seadme manuaalne juhtimine pole praktiliselt teostatav. Kasutatud vurrkatturi programmeerimine on lihtne ja võimaldab kergesti viia sisse muudatusi seadme töö programmi. Kuigi seade võimaldab väga keeruliste ning mitmeetapiliste programmide koostamist, piisas selles töös kolmeetapilise programmi kasutamisest. Membraanile pipeteerides toimub kogu suspensiooni valgumine vurrkatmise esimeses etapis ning selle parameetrid määravad elektroodi homogeensuse. Järgmised kaks etappi tagavad suspensiooni ühtlase kuivamise.

Vurrkatturi programmi koostamisel määrati iga etapi (I, II, III) jaoks kolm parameetrit: etapi kestvus, pöörlemissagedus etapi jooksul ja seadme nurkkiirendus määratud pöörlemissageduse saavutamiseks.

Optimaalse vurrkatturi programmi leidmiseks valmistati kaheksa elektroodi erinevate esimese etapi pöörlemissagedustega vahemikus 800 – 2200 rpm sammuga 200 rpm (pöörete arv minutis ingl *revolutions per minute*). Programmi käik, kus seadme pöörlemissagedus muutub aja jooksul on näidatud graafikul 1.



*Graafik 1. Esimese etapi sobiva kiiruse leidmine.*

Enne pipeteerimist töödeldakse 3 ml viaalides suspensioonid homogeniseerimiseks ja viskoossuse vähendamiseks ultrahelivannis maksimaalsel võimsusel temperatuuril 70 °C. Igas viaalis olevast suspensiooni kogusest valmistatakse järjest kaks elektroodi.

Samal ajal valmistatakse ette membraan. 7,1 cm × 7,1 cm suurune membraani tükk fikseeritakse klambritega klaasalusele.

Ühe viaali sisust valmistatakse kaks järjestikust elektroodi.

Elektroodi valmistamiseks võetakse pipetti 600 µl suspensiooni ning pipeti ots asetatakse vurrkatturi pöörlemisteljele membraani pinnast mõne millimeetri kõrgusele. Seejärel käivitatakse seadme programm, mille esimene etapp on pipeteerimiseks vajaliku pöörlemiskiiruse saavutamine. Programmi kümnendal sekundil, kui alus pöörleb ettenähtud kiirusega, pipeteeritakse suspensioon membraanile. Pärast programmi lõppemist eemaldatakse membraan aluselt ning asetatakse horisontaalsele alusele kuivama.

Proovide 1 – 8 pildid on toodud Lisas 1.

Korratavuse uurimiseks valmistati 7 proovi (proovid 9 – 15) optimaalsel režiimil, mis vastab proovi 5 valmistamisel kasutatud programmile (Graafik 1).

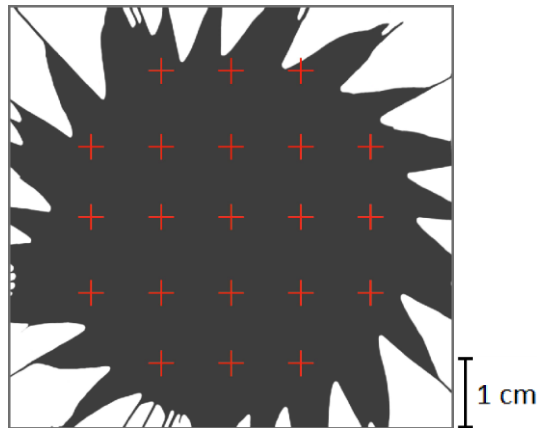
### **3.3 Homogeensuse hindamine**

Elektroodide pinnatakistuse mõõtmiseks kasutati neli-punkt sondi SRM-232-2000 (Guardian Manufacturing, USA). Neli-punkt sondi positsioneerimiseks kasutati freesi MF 70 (Proxxon, Saksamaa) koordinaatpink. Membraani paksus mõõdeti digitaalse kuvariga kruvikuga (täpsus 0,5 µm) ning elektroodi uuriti skaneeriva elektronmikroskoobiga TM3000 (Hitachi, Jaapan).

Elektroodide pinnatakistusi mõõdeti kahekümne ühest punktist joonisel 4 näidatud asukohtades. Tulemuste põhjal saadud pinnatakistuse ruumiline esitus võimaldas hinnata valmistatud elektroodi homogeensust.

Mõõtmiseks kinnitati neli-punkt sond koordinaatpingi külge. Uuritav proov kinnitati koordinaatpingile sondi alla. Koordinaatpink võimaldas positsioneerida sondi täpselt mõõtemaatriksi punktidesse ning saada korrapärase jaotusega tulemused.





*Joonis 4. Mõõtemaatriks sammuga 10 mm.*

Töö eesmärgiks oli saavutada homogeensed elektroodid ning seega ei olnud oluline pinnatakistuse ja paksuse absoluutväärtused, vaid nende suhtelised erinevused. Erinevate proovide omavaheliseks võrdlemiseks normaliseeriti iga proovi mõõtmistulemused selle proovi maksimaalse mõõtmistulemusega läbi jagades.

## 4 Tulemused ja arutelu

Ekspirimendile eelnevalt viidi läbi mitmeid süstematiseerimata katseid, mille eesmärk oli kitsendada optimaalsete parameetrite otsimise piirkondi. Nende põhjal kohandati vurrkatturi programmi, leiti sobilik konfiguratsioon substraadi paigutamiseks seadmesse ning töötati välja elektroodi valmistamise protseduurid.

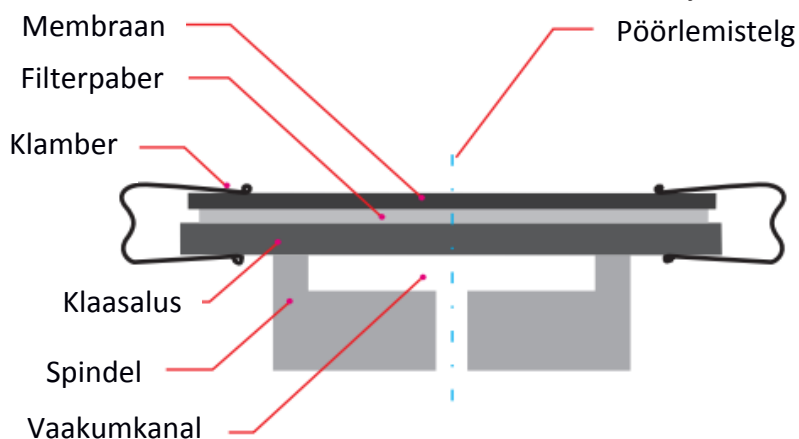
Sobiva seadme programmi väljatöötamisel ilmnas, et poorsele membraanile solvendi kandmisel määrab tulemuse põhiliselt esimene etapp. Teise etapi mõju solvendi voolamisele avaldus ainult väga väikeste pöörlemiskiirustega esimese etapi puhul. Muudel tingimustel oli teise etapi mõju solvendi aurustumise kiirendamine.

Kuna solvendi imendumine membraani muutis jooksvalt suspensiooni viskoossust vurrkatmise käigus, mõjutas solvendi pipeteerimise viis suurel määral elektroodi homogeensust. Lahuse ühtlane valgumine on otseses seoses pipeteerimise kiirusega ning suurem pipeteerimiskiirus tagab ühtlasema elektroodi. Pipeteerimise kiiruse kontrollimiseks kasutati vurrkatmise jaoks elektroonilist automaatpipetti. Selle pipeteerimiskiirus on väiksem, kuid konstantne, mida ei saa tagada manuaalselt pipeteerides.

Membraani fikseerimiseks vurrkatturisse kasutati Joonis 5 näidatud konfiguratsiooni. Membraani paigutamisel otse spindlile kui ka perforeeritud aluse kasutamisel põhjustab vaakum, mille eesmärk on objekti vurrkatturi alusel hoidmine, solvendi ebaühtlast imendumist läbi membraani.

10 cm läbimõõduga klaasaluse kasutamise korral solvendi ebaühtlast imendumist läbi membraani ei toimu ja võimaldab sellele lihtsalt paigutada 7,1 cm × 7,1 cm membraanitüki, mis on sobilike mõõtmetega tööstuslikult valmistatud membraanirulli säästlikuks kasutamiseks. Ent klaasalusele liibunud membraani alla tekivad vurrkatmise käigus mullid. Selle põhjuseks on membraani pundumine vedeliku imendumisel ja suurtel pöörlemiskiirustel tsentrifugaaljõu mõjul membraani pooridest väljuv õhk, mis moodustab membraani alla õhutaskuid. Mullid mõjutavad oluliselt suspensiooni paigutumist ning tekitavad suuri ebaühtlusi elektroodi paksuses.

Joonisel 5 näidatud membraani kinnitamise konfiguratsiooniga lahendati mitmed vurrkatmisel tekivad probleemid. Mullidest vabanemiseks paigutatakse membraani ja klaasplaadi vahele poorne filterpaber, mis laseb õhul membraani all vabalt liikuda. Filtripaber ja membraan kinnitatakse klaasaluse külge spetsiaalsete klambritega. Klaasalus kinnitub vaakumiga vurrkatturi pöörleva spindli külge.



*Joonis 5. Membraani vurrkatturi alusel paiknemise skeem.*

Elektroodide valmistamise eelkatsetes tehti suurem kogus suspensiooni ühte suuremasse anumasse, mida vurrkatmise ajal soojendati 70 °C-ni ja segati intensiivselt nii magnetsegaja kui ultrahelisonniga. Järjestikku anumast suspensiooni võttes ning elektroode valmistades avaldus, et suspensiooni viskoossus kasvas aja jooksul ning katsetingimuste korratavus polnud saavutatav. Selle põhjuseks oli süsiniku sedimenteerumine lahuses ning lahusti aurustumine avatud soojendatud anumast.

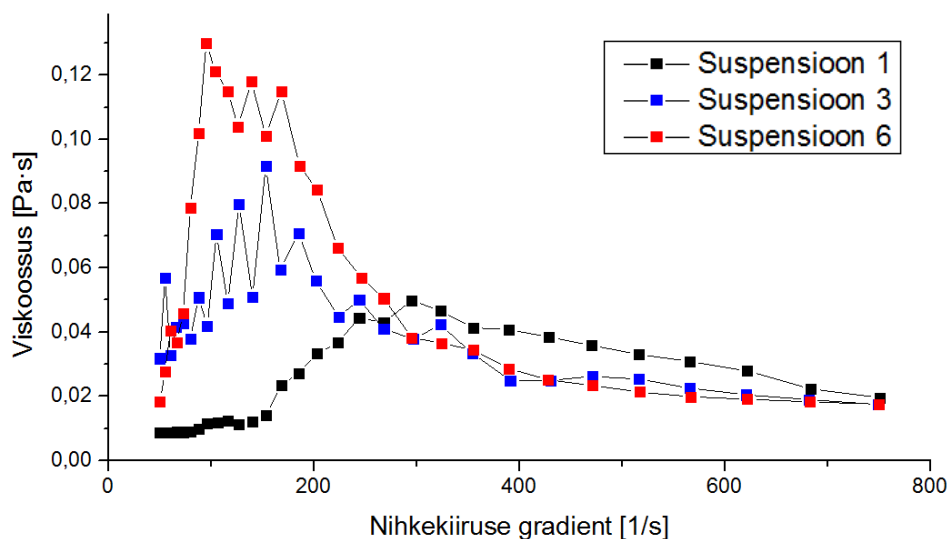
Lahusti aurustumise mõju vähendamiseks villiti edaspidi suspensioon kohe peale valmimist suuremast anumast ümber väiksematesse, milles oli võimalik suspensioon väikeste koguste kaupa vurrkatmiseks ette valmistada. Kuna ümbervillimine toimus tunduvalt lühema aja jooksul, kui sama koguse suspensiooniga vurrkatmise teel elektroodide valmistamine, oli lahusti aurustumise mõju tunduvalt väiksem.

Tabel 1. Väikestes viaalidesse ümber jaotatud suspensioonide tihedused.

| Viaal | Ruumala (ml) | Mass(g) | Tihedus (g/ml) |
|-------|--------------|---------|----------------|
| 1     | 2,60         | 2,14    | 0,82           |
| 2     | 2,60         | 2,13    | 0,82           |
| 3     | 2,60         | 2,12    | 0,82           |
| 4     | 2,60         | 2,13    | 0,82           |
| 5     | 2,60         | 2,15    | 0,83           |
| 6     | 2,60         | 2,17    | 0,84           |

Tiheduste kõrvutamisel pole näha trendi, mis otseselt viitaks solvendi aurustumisele ja CDC sedimenteerumisele suures viaalis villimise ajal.

Koostise muutumise tuvastamiseks mõõdeti ka väiksemates viaalides oleva suspensiooni dünaamilist viskoossust.



Graafik 2. Elektroodi suspensiooni viskoossuse sõltuvus nihkekiiruse gradiendist.

Graafikul 2 näha olevad erinevused madalamate nihkekiiruse gradientide juures on seotud suspensiooni kuivamisega reomeetris enne mõõtmise algust. Suuremate nihkekiiruste gradientide juures viskoossused koonduvad.

Väiksemates viaalides oleva suspensiooniga läbi viidud reomeetrilised mõõtmised näitavad, et suures viaalis olnud suspensiooni viskoossus ei muutunud ümbervillimise jooksul ning kõikides viaalides on sama koostisega suspensioon.

Pinnatakistuste valemis (11) oleva konstandi väärtus sõltub pinnageomeetriast valemiga (12). Sondi punktide vahekaugus on  $s=1,3 \text{ mm}$ . Mõõdetavate elektrodide maksimaalne paksus on  $w=23 \text{ }\mu\text{m}$ . Elektroodi paksuse ja sondi punktide vahekauguse suhtest tuleneva parandi väärtus[11] on

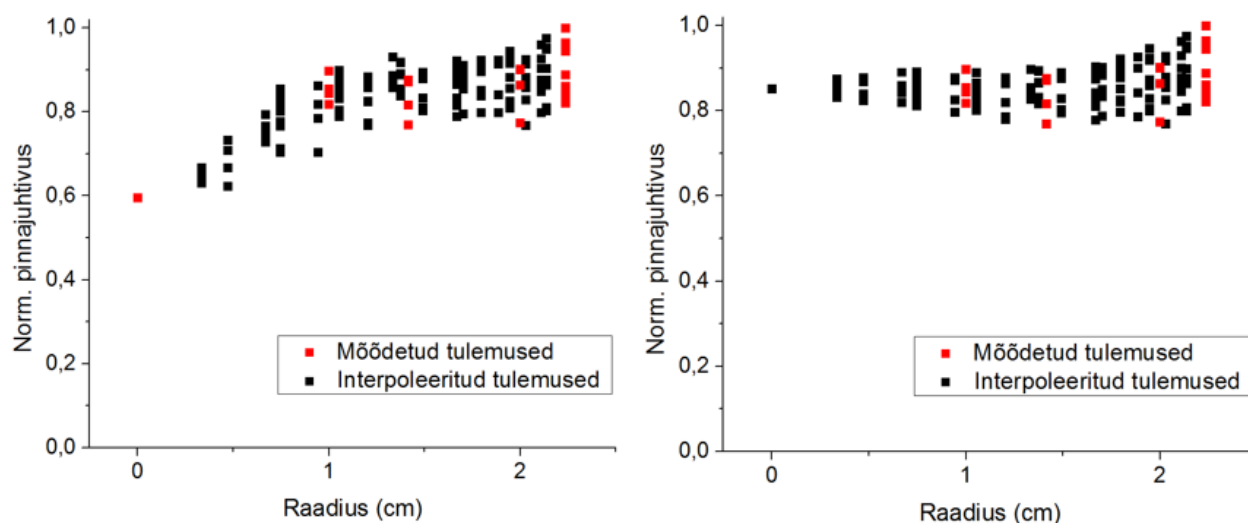
$$F\left(\frac{w}{s}\right) = F\left(\frac{0,023}{1,3}\right) = F(0,018) = 1. \quad (13)$$

Sondi minimaalne kaugus äärest, arvestades elektroodi serva ebakorrapärasusi, on ligikaudu  $L=10 \text{ mm}$ . Sellest tuleneva parandi väärtus[15] on

$$F\left(\frac{L}{s}\right) = F\left(\frac{10}{1,3}\right) = F(7,7) \approx 0,99. \quad (14)$$

Elektroodi ääre läheduse mõju parandile on samuti tühine ning seega pole põhjendatud pinnatakistuste mõõdetud väärtustele pinnageomeetriast tuleneva parandi juurde arvestamine.

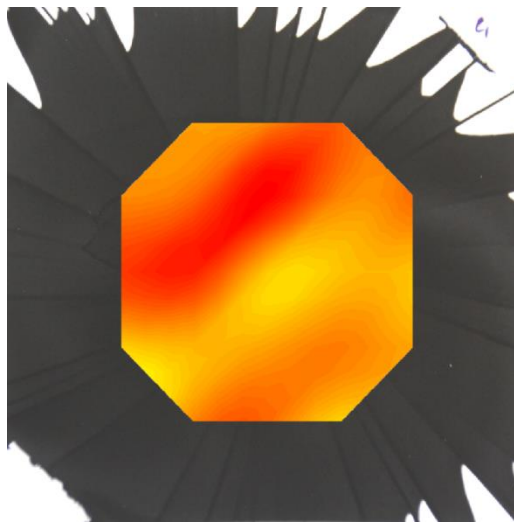
Valmistatud elektrodide pinnajuhtivuse kaardistamisel ilmnes, et elektrodide keskkohdade omadused erinevad ülejäänud pinna omadustest (Graafik 3 ja Lisad 1 – 2). Sellest tulenevalt loeti elektroodi keskkohht kasutamatuks ning seda tulemust andmete hulka ei arvestatud.



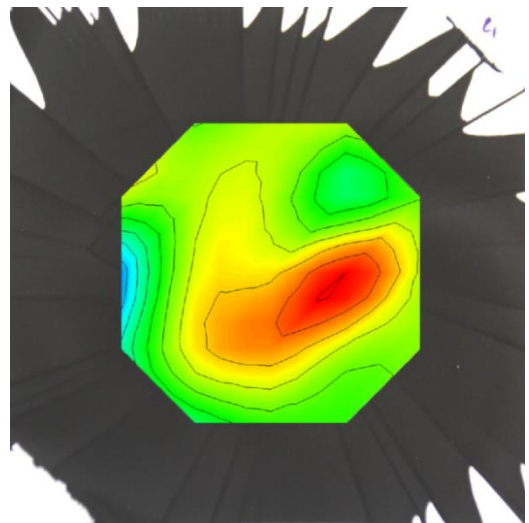
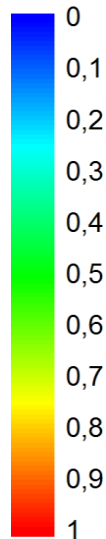
*Graafik 3. Proov 13 elektroodi normaliseeritud pinnajuhtivuse radiaalne jaotus keskkohhta arvestades (vasakul) ja mittearvestades (paremal).*

Proovide 9 – 15 pinnajuhtivuste radiaalsed jaotused on toodud Lisas 2.

Pinnajuhtivuse ning elektroodi paksuse ruumilise jaotuse võrdlemisel on näha, et paksem elektrood ei taga suuremat elektrijuhtivust (Graafik 4, Graafik 5). Proovide 9 – 15 võrdlemisel osutus elektriliste omaduste poolest homogeenseimaks proov 12. Proovi 12 normaliseeritud pinnajuhtivuse ja normaliseeritud paksuse radiaalsed jaotused on all pool (Graafik 6, Graafik 7).



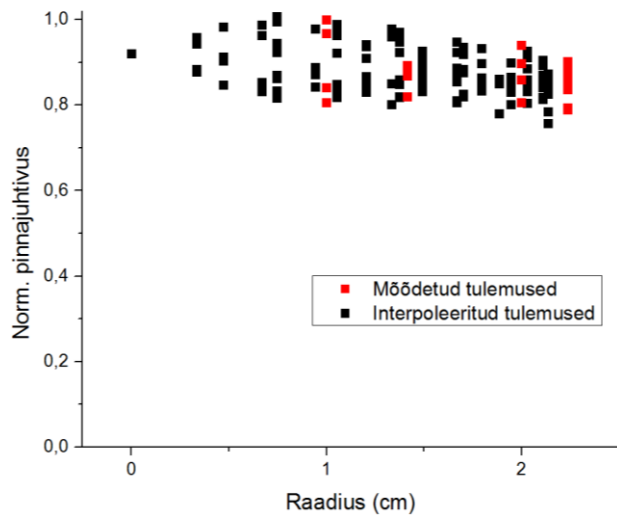
*Graafik 4. Proov 12 normaliseeritud pinnajuhtivus.*



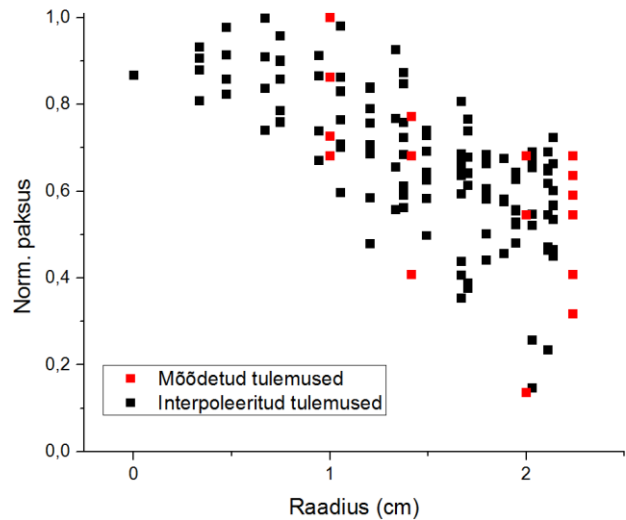
*Graafik 5. Proov 12 normaliseeritud elektroodi paksus.*

Proovide 9 – 15 pildid, normaliseeritud pinnajuhtivused ja normaliseeritud elektroodi paksused on toodud Lisas 3.

Lisaks pinnajuhtivuse ja elektroodi paksuse ruumilisele mittekokkulangevusele on elektroodi pinnajuhtivuse varieeruvused tunduvalt väiksemad, kui paksuse varieeruvus elektroodi ulatuses. Variatsioonikordajad on neil vastavalt 6,2 % ja 30 %. Kõikide elektroodide pinnajuhtivuse variatsioonikordajate mediaan oli 7 %. Valmistatud elektroodide paksused jäid vahemikku 6 – 23  $\mu\text{m}$ .

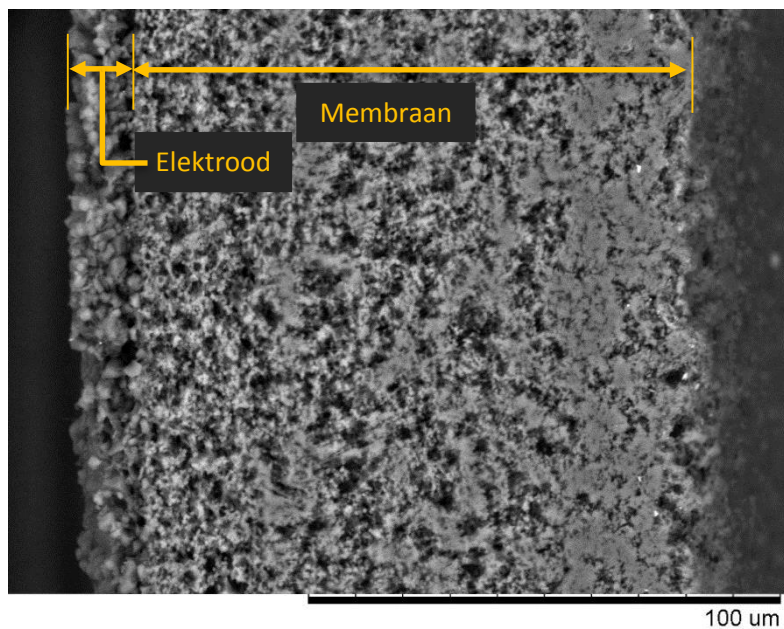


*Graafik 6. Proov 12 normaliseeritud pinnajuhtivuse radiaalne jaotus.*



*Graafik 7. Proov 12 normaliseeritud elektroodi paksuse radiaalne jaotus.*

Uurides valmistatud elektroodi ristlõiget SEM-i all nähtub (Pilt 3), et lokaalselt on elektroodi paksus 14  $\mu\text{m}$ , mis jääb kindlalt kruviku mõõteveapiiridest suuremaks.



*Pilt 3. Ristlõige elektroodiga kaetud membraanist. Membraani vasakul pinnal on näha korrapärasest elektroodi kihti, mille lokaalne paksus on 14  $\mu\text{m}$ .*

Elektroodi paksuse varieeruvus pinna ulatuses on väga suur olles keskelt paksem ja äärtest õhem. SEM-i piltide analüüsimisel\* tuvastati radiaalselt erinev osakeste suurusjaotus kooskõlas tsentrifugaaljõu mõjuga. Paksuse erinevusest hoolimata saavutatav ühtlane pinnajuhtivus võib tuleneda paksemat kihti moodustavate CDC osakeste halva juhtivusega kontaktpindade suuremast arvust kile keskosas ja õhemat kihti moodustavate, kuid suuremate CDC osakeste kontaktpindade väiksemast arvust kile äärte pool, mille tagajärjel kogu juhtivus ei suurene.

Vurrkatmise protsessi kontrollimist raskendab suspensiooni viskoossuse sõltuvus temperatuurist. Enne vurrkatmist hoitakse suspensiooni 70 °C juures, kuid vurrkatmine toimub toatemperatuuril. Suspensioon hakkab jahtuma pipetis ning seejärel puutudes kokku membraani pinnaga, mis võib põhjustada põhilised erinevused erinevate proovide omadustes.

Elektroodi funktsioneerimise tõestamiseks valmistati väljatöötatud metoodikat (Lisa 4) kasutades komplektne aktuaator kandes vurrkatturiga elektroodid membraani mõlemale küljele. Aktuaatorit immutati ioonvedelikuga, ning mõõdeti selle liigutust elektroodidele pinge rakendamisel. Liigutus tuvastati. Kuigi aktuaatori liigutuse amplituud oli vaid 227 µm (aktuaatori paksus on 141 µm), on see siiski märkimisväärne tulemus, arvestades, et komplektse aktuaatori konfiguratsiooni optimeerimine, mis ei olnud selle töö ülesanne, on veel läbi viimata.

Katsestendi kirjeldus ja nihke sõltuvus rakendatud pingest on välja toodud Lisas 5.

---

\* *Connected-components analysis in binary image*. Teostati Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituudi IMS laboris.



## 5 Kokkuvõte

Bakalaureusetöö eesmärgiks oli välja töötada metoodika vurrkatmise teel ioonjuhtuvate süsinikelektroodide valmistamiseks otse membraani pinnale. Meetodi valik lähtus selle automatiseeritavusest ja võimalusest saada õhukesi elektroode. Uurimaks vaid elektroode ja vurrkatmise protsessist tulenevaid efekte, kasutati membraanina kommertsiaalset poorset membraani.

Töö teoreetilises osas käsitleti ioonsed elektroaktiivsed süsinik-polümeer komposiit aktuaatoreid ja nende valmistamise meetodeid, vurrkatmist ning elektroodi homogeensuse hindamise meetodeid, seal hulgas neli-punkt sondiga pinnatakistuse mõõtmise põhimõtet.

Eksperimentaalses osas kohandati protsessi erinevate etappide kontrollimiseks suspensiooni ettevalmistamise metoodikat, määrati suspensiooni alusele pipeteerimise metoodika, täiendati vurrkatturit ning leiti ühtlaste omadustega CDC baasil elektroodi valmistamiseks sobiv vurrkatturi töörežiim. Õnnestus minimeerida süsinikuosakeste sedimenteerumise ja solvendi aurustumise põhjustatud tulemuste varieeruvus.

Väljatöötatud meetodiga valmistatud elektroodidel mõõdeti pinnajuhtivust ja paksust ning uuriti struktuuri skaneeriva elektronmikroskoobiga. Tulemuste põhjal hinnati vurrkatmisel saavutatavat elektroodi kvaliteeti ning reprodutseeritavust. Välja töötatud metoodikaga saavutatud elektroodide kvaliteet ning reprodutseeritavus on rahuldavad. Homogeenseima elektroodi pinnajuhtivuse variatsioonikordaja oli 6,2 %. Kõikide elektroodide variatsioonikordajate mediaan oli 7 %. Valmistatud elektroodide paksused jäid vahemikku 6 – 23  $\mu\text{m}$ .

Vurrkatmise teel valmistati ka töötav aktuaator, mis näitab metoodika sobivust. Töö käigus saadud teadmiste põhjal saab arendada välja mõnekümne mikromeetri paksute CDC baasil süsinik-polümeer komposiit aktuaatorite mehhaniseeritud valmistamise vurrkatturiga.

## **6 Tänuavaldused**

Täna tehnilise abi osutamise ning nõuannete eest Gunnar Nurka, Mihkel Vestlit, Friedrich Kaasikut, Andres Punningut, Koit Kulperit ja Gholamreza Anbarjafari.

## **7 Fabrication of ion-conducting carbon polymer composite electrodes by spin coating**

Sven-Erik Mändmaa

### **Summary**

The aim of this thesis was to develop a method to fabricate ion-conducting carbon electrodes on top of industrially produced PVDF membrane by spin coating.

Spin coating is preferable for its potential application in large scale actuator manufacturing. Another benefit of spin coating is the possibility to produce very thin electrodes. The industrial grade membrane was chosen in order to investigate more accurately the results of spin coating without considering the deviations present in a hand-made membrane.

As theoretical background, ionic electroactive carbon polymer composite (CPC) actuators and different production methods were introduced. Spin coating and surface resistance measurement via four-point probe were described in further detail.

In the experimental phase the production process of electrode suspension and suspension dispensing were developed and fine-tuned. The spin coater was programmed to obtain electrodes with uniform electrical properties. The arrangement of the spin coater was slightly altered to remove swelling and bubble formation effects concurrent with usage of the porous membrane.

Electrodes produced with the developed method were measured and analyzed. In best cases the coefficient of variation for sheet conductivity was 6.2 %. For all electrode sheet conductivities the median coefficient of variation was 7 %. The thickness of the electrodes varied from 6 to 23  $\mu\text{m}$ .

As a proof of concept for the developed method a working actuator with spin coated electrodes was produced.

As a next step the developed method can be advanced to produce complete actuators with thicknesses under 100  $\mu\text{m}$ .

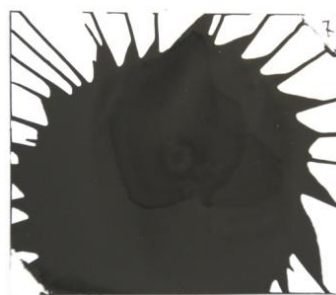
## 8 Kasutatud kirjanduse loetelu

- [1] Torop J. Carbide-derived carbon-based electromechanical actuators. Tartu Ülikool, 2012.
- [2] Osada Y, Rossi DE. Polymer Sensors and Actuators. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2000.
- [3] Asaka K, Fukushima T, Aida T, Ogawa A. Actuator element and production method therefor. US 7,315,106 B2, 2008.
- [4] Torop J, Palmre V, Arulepp M, Sugino T, Asaka K, Aabloo A. Flexible supercapacitor-like actuator with carbide-derived carbon electrodes. Carbon N Y 2011;49:3113–9.
- [5] Kaasik F. Süsinik-polümeerkomposiitmaterjalist aktuaatorite valmistamine ja omaduste uurimine. 2011.
- [6] Norrman K, Ghanbari-Siahkali A, Larsen NB. Studies of spin-coated polymer films. Annu Reports Sect “C” (Physical Chem 2005;101:174.
- [7] Emslie AG, Bonner FT, Peck LG. Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. J Appl Phys 1958;29:858.
- [8] Hellstrom SL. Basic Models of Spin Coating. 2007.
- [9] Lawrence CJ. The mechanics of spin coating of polymer films. Phys Fluids 1988;31:2786.
- [10] Zhao Y, Marshall JS. Spin coating of a colloidal suspension. Phys Fluids 2008;20:043302.
- [11] Smits FM. Measurement of Sheet Resistivities with Four-Point Probe. Bell Syst Tech J 1958;37:711–8.
- [12] Bruijne R de, Lammers JH. Experiments on finger formation during spin coating. 1999.
- [13] Savi K. Läbipaistvad elektrootmaterjalid lähipunases spektripiirkonnas töötavate elektrooptiliste seadmete rakendusteks. University of Tartu, 2013.
- [14] Torop J, Kaasik F, Sugino T, Aabloo A, Asaka K. Electromechanical characteristics of actuators based on carbide-derived carbon 2010;7642:76422A–76422A–7.
- [15] Topsoe H. Geometric factors in four point resistivity measurement. 1968.

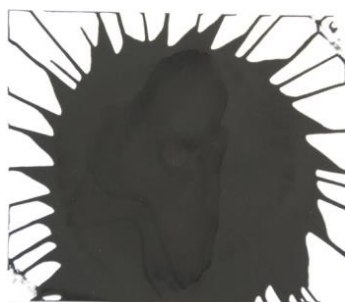
## Lisa 1 Vurrkatturiga valmistatud elektroodid (proovid 1 – 8)



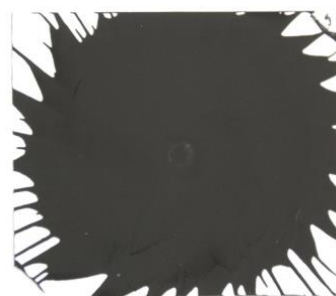
*Proov 1 (800 rpm)*



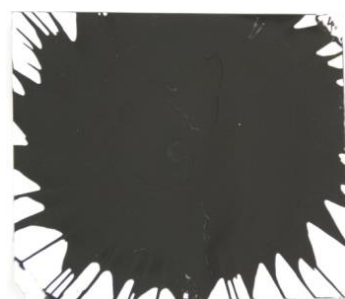
*Proov 2 (1000 rpm)*



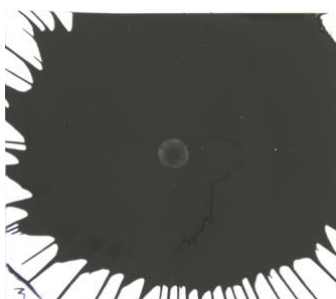
*Proov 3 (1200 rpm.)*



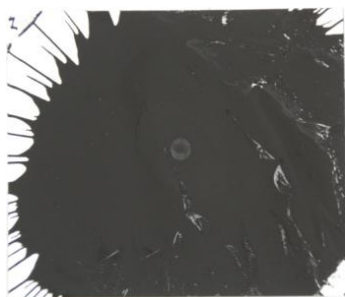
*Proov 4 (1400 rpm)*



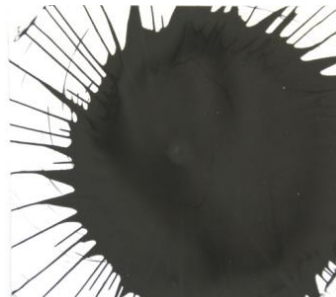
*Proov 5 (1600 rpm)*



*Proov 6 (1800 rpm)*

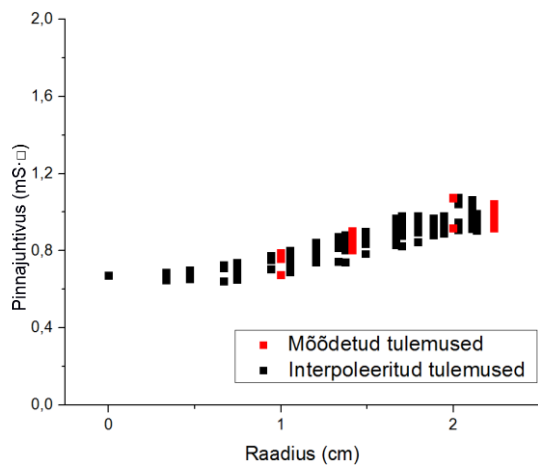


*Proov 7 (2000 rpm)*



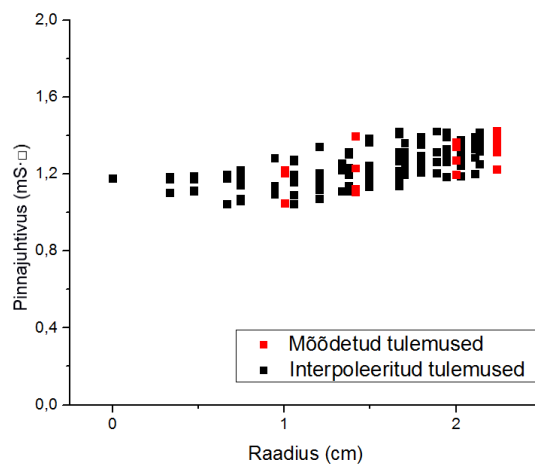
*Proov 8 (2200 rpm)*

## Lisa 2 Vurrkatturiga valmistatud elektroodide pinnajuhtivused (proovid 9 – 15)



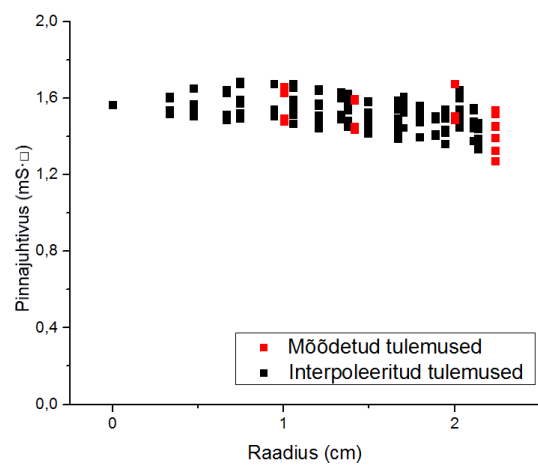
*Proov 9 pinnajuhtivuse radiaalne jaotus.*

$$\kappa_s = 0,91(11) \text{ mS} \cdot \square$$



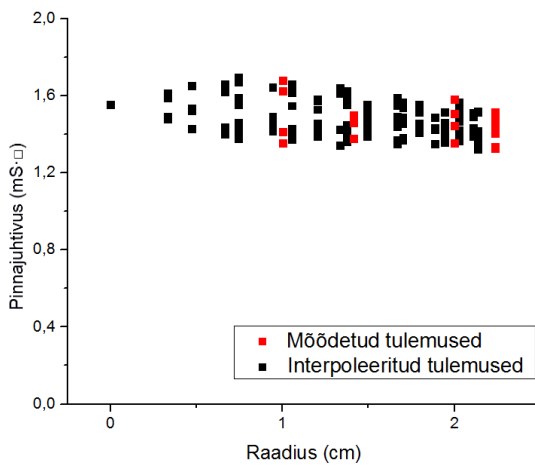
*Proov 10 pinnajuhtivuse radiaalne jaotus.*

$$\kappa_s = 1,28(11) \text{ mS} \cdot \square$$



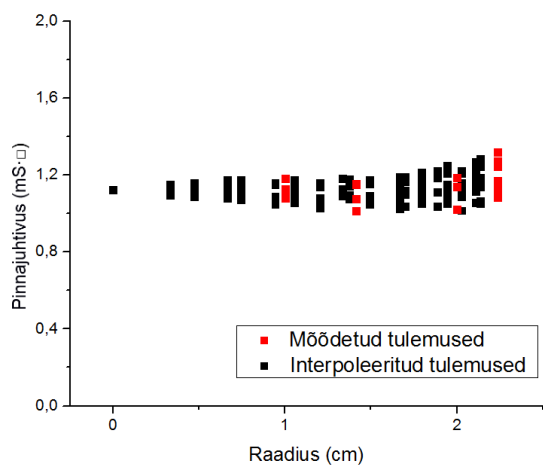
*Proov 11 pinnajuhtivuse radiaalne jaotus.*

$$\kappa_s = 1,50(10) \text{ mS} \cdot \square$$

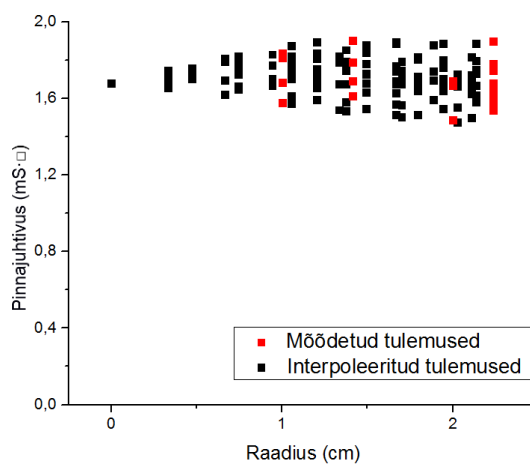


*Proov 12 pinnajuhtivuse radiaalne jaotus.*

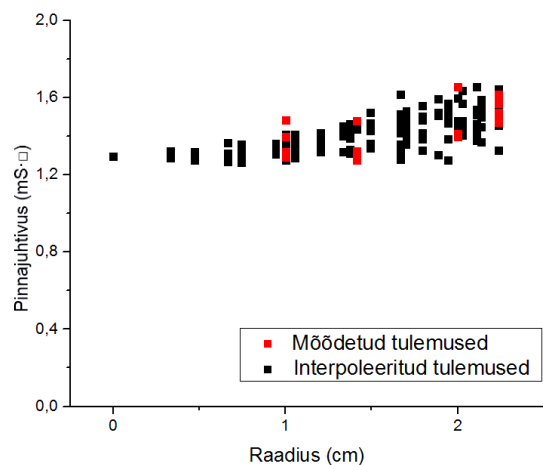
$$\kappa_s = 1,46(9) \text{ mS} \cdot \square$$



*Proov 13 pinnajuhtivuse radiaalne jaotus.*  
 $\kappa_s = 1,14(8) \text{ mS} \cdot \square$

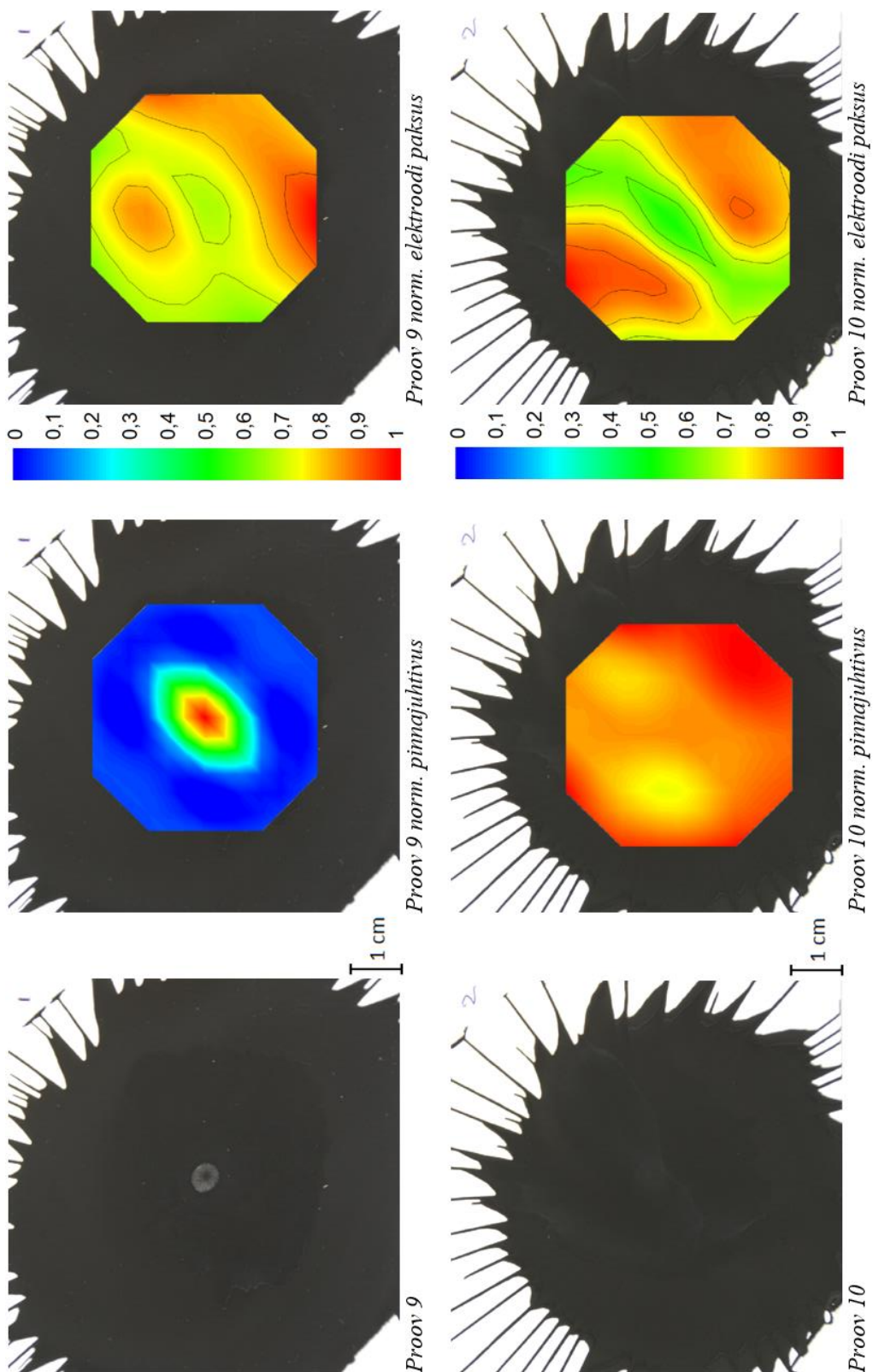


*Proov 14 pinnajuhtivuse radiaalne jaotus.*  
 $\kappa_s = 1,70(11) \text{ mS} \cdot \square$

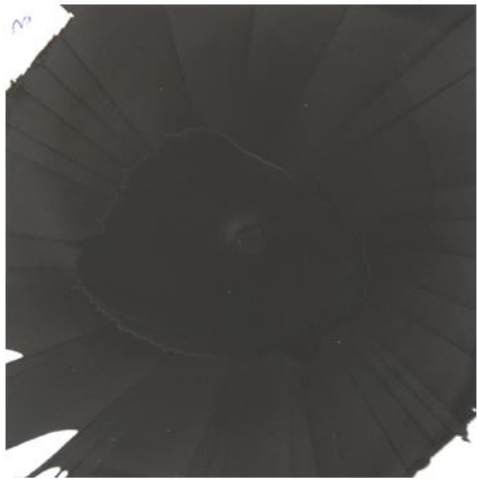


*Proov 15 pinnajuhtivuse radiaalne jaotus.*  
 $\kappa_s = 1,45(12) \text{ mS} \cdot \square$

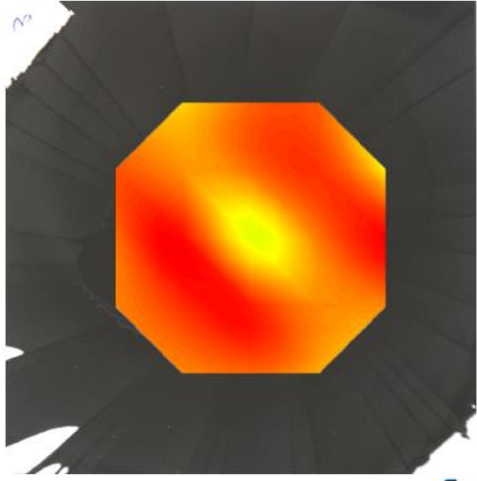
**Lisa 3 Vurrkatturiga valmistatud elektroodi (proovid 9 – 15): normaliseeritud pinnajuhtivused ja paksused**



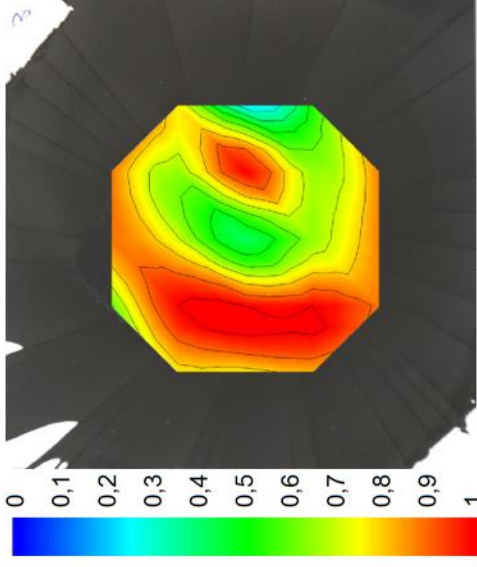




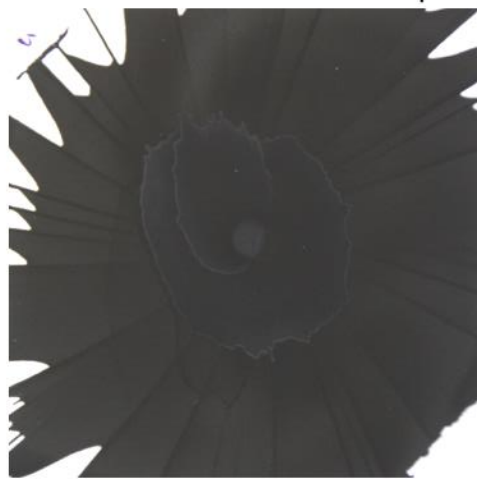
Proov 11



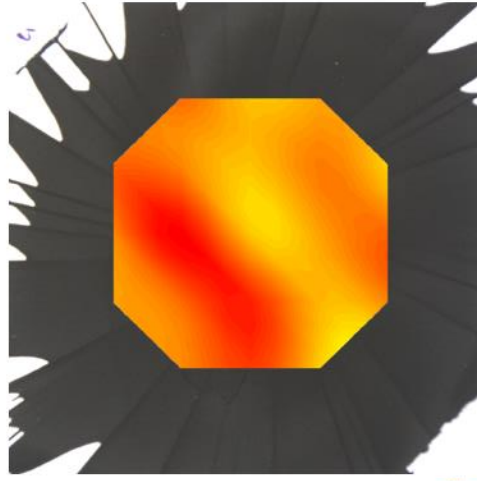
Proov 11 norm. pinnajultivus



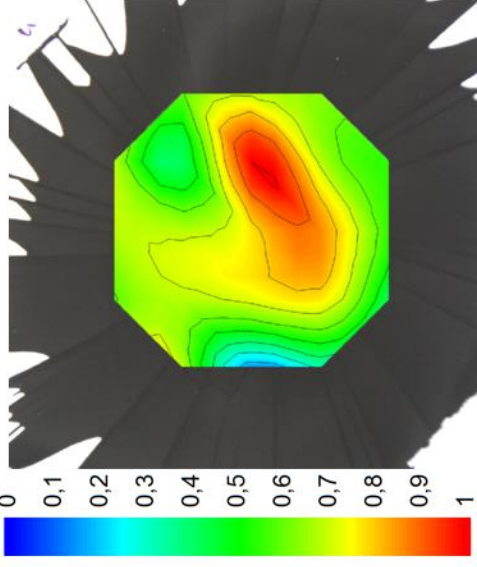
Proov 11 norm. elektroodi paksus



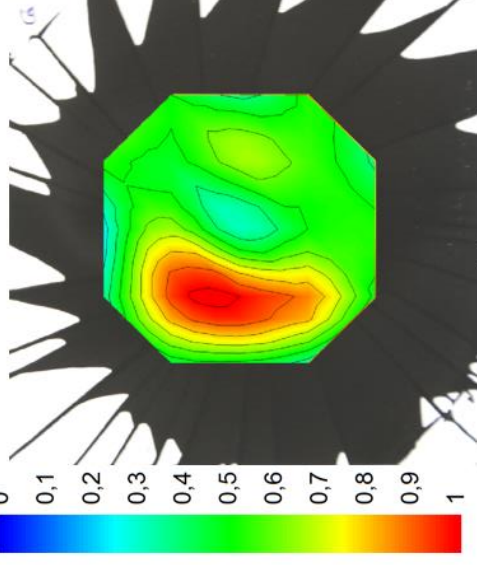
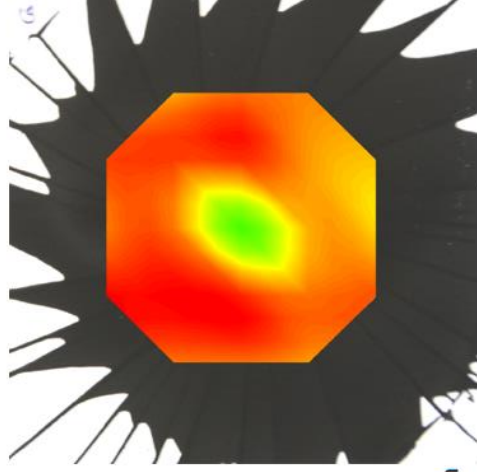
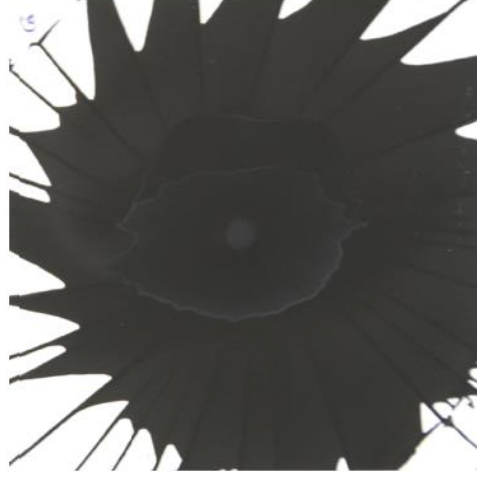
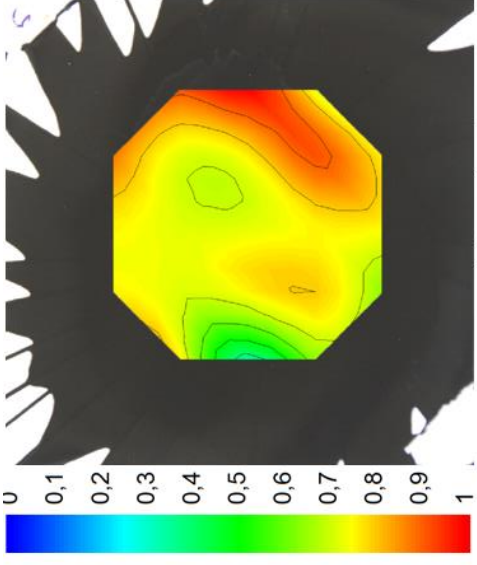
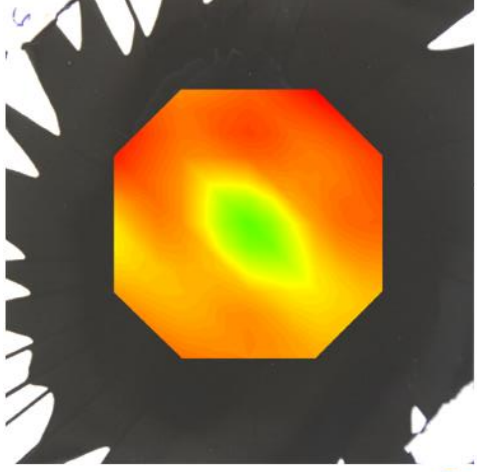
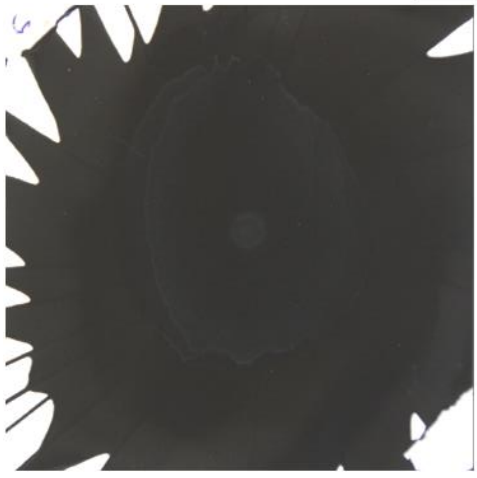
Proov 12

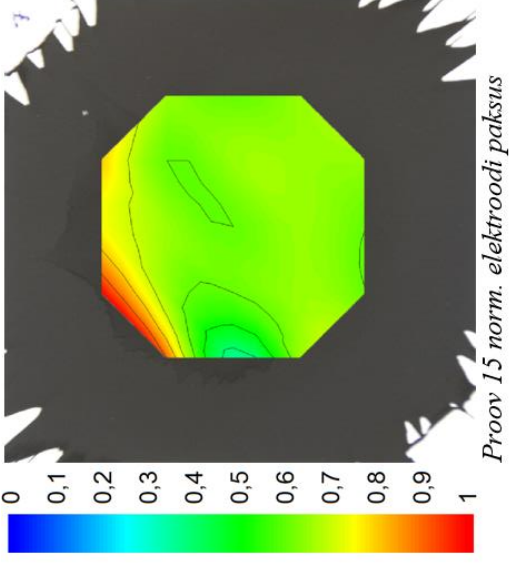
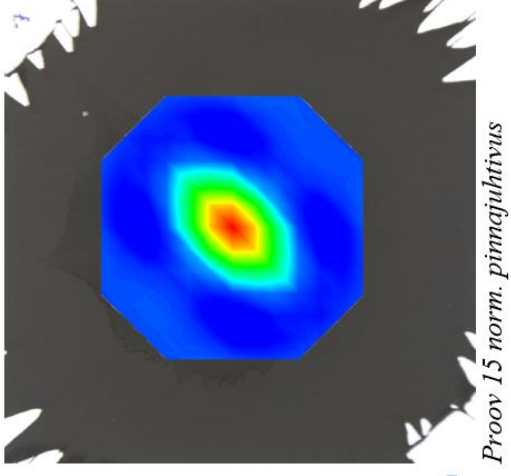
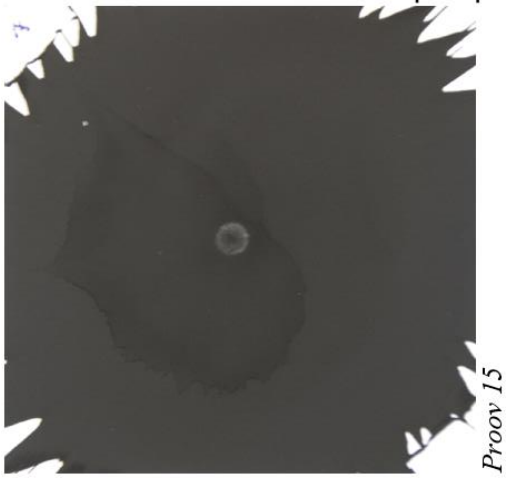


Proov 12 norm. pinnajultivus



Proov 12 norm. elektroodi paksus





## Lisa 4 Metoodiline juhend elektroodi valmistamiseks

Elektrood valmistatakse suspensioonist, mille koostisosade suhe on 35 % PVdF(HFP), 35 % EMIBF<sub>4</sub>, 30 % CDC ning 23,3 ml MP-d PVdF(HFP) grammi kohta. Elektrood valmistatakse tööstuslikult toodetud membraani Immobilon-P Transfer Membrane PVDF 0,45 µm (Merck Millipore, USA) pinnale. Elektroodi valmistamiseks kasutati vurrkatturit WS-650 (Laurell Technologies Corporation, USA). Suspensiooni pipeteerimiseks vurrkatmise käigus kasutati elektroonilist automaatpipetti Proline 710020 (BIOHIT, Soome). Suspensiooni töötlemiseks ultraheliga ning soojendamiseks kasutati ultrahelivanni Sonorex digital 10P DK 102 P (Bandelin, Saksamaa).

- 1) Panna suspensiooni viaal suletuna 30 minutiks ultrahelivanni temperatuurile 70 °C maksimaalse võimsusega.
- 2) Lõigata 6,9 cm × 6,9 cm suurune filterpaberi tükk ja 7,1 cm × 7,1 cm suurune membraani tükk.
- 3) Paigutada filterpaber ja membraan 10 cm diameetriga klaasaluse keskele. Jälgida, et filterpaber ei ulatuks membraani alt välja.
- 4) Fikseerida membraan ja filterpaber nurkadest klambritega klaasaluse külge.
- 5) Lülitada sisse vurrkattur ja vaakumpump, avada vurrkatturi lämmastikukraan.
- 6) Asetada vurrkatturi kahvliga ette valmistatud klaasalus spindlile ja aktiveerida vaakumkinnitus.
- 7) Sulgeda vurrkatturi kaas.
- 8) Sisestada vurrkatturile seadme töö programm\*

| Parameeter             | Etapp I | Etapp II | Etapp III |
|------------------------|---------|----------|-----------|
| Aeg (s)                | 15      | 20       | 30        |
| Pöörlemissagedus (rpm) | 1600    | 2300     | 1500      |
| Kiirendus (rpm/s)      | 300     | 150      | 200       |

- 9) Asetada pipeti statiiv vurrkatturi kaane ava kohale.
- 10) Määrata automaatpipetil pipeteerimiskogus ja –kiirus, vastavalt 600 µl ja 5.
- 11) Seisata ultrahelivann.

---

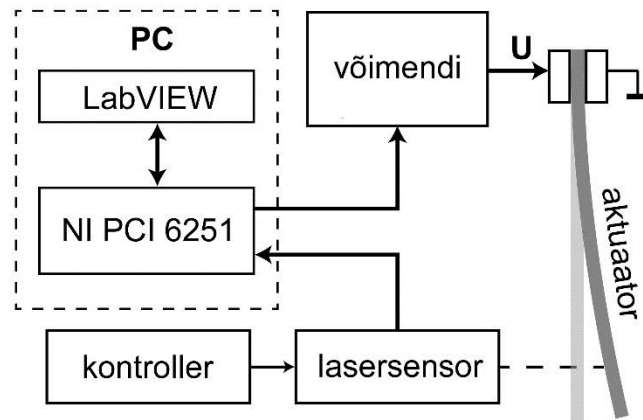
\* Programmi parameetrite muutmise korral mitte kasutada suuremaid pöörlemissagedusi kui 2400 rpm, et vältida klambrite lahti tulemist aluse küljest.

- 12) Eemaldada viaalilt kork ja võtta pipetiga viaalist suspensioon.
- 13) Paigutada pipett statiivi abiga spindli teljele membraanist 2 mm kõrgusele.
- 14) Käivitada vurrkatturi programm.
- 15) Programmi kümnendal sekundil pipeteerida.
- 16) Vurrkatturi programmi lõppedes avada vurrkatturi kaas.
- 17) Deaktiveerida vaakumkinnitus ja eemaldada klaasalus membraaniga.
- 18) Eemaldada klaasaluselt klambrid ja membraan.
- 19) Asetada membraan horisontaalsele alusele kuivama.

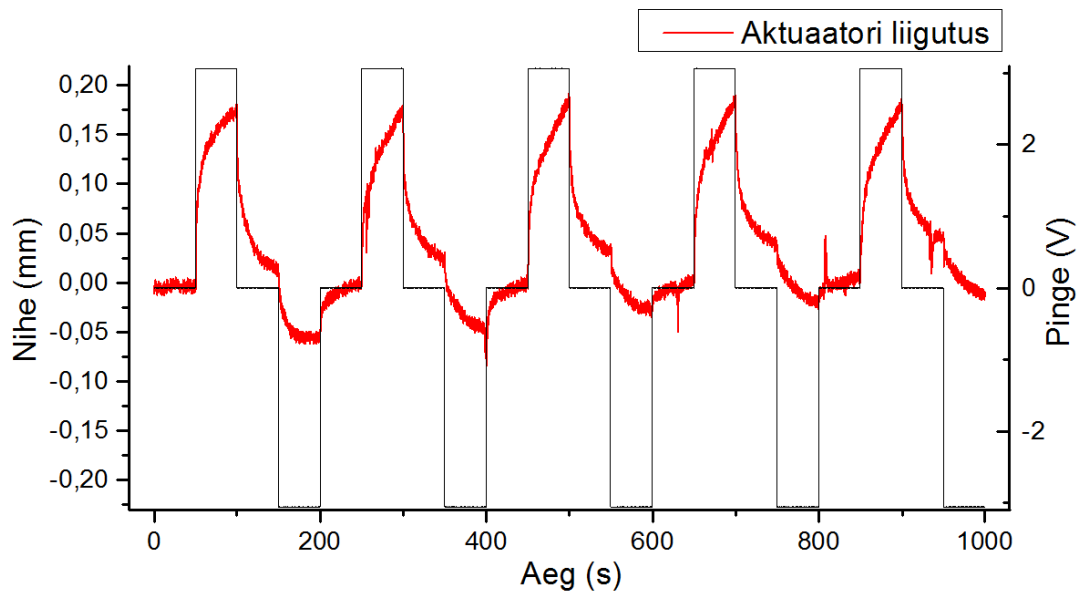
## Lisa 5 Vurrkatturiga valmistatud aktuaatori liigutuse mõõtmine

Aktuaatori mõõdud: pikkus 10 mm (kontaktidest laserkiireni), paksus 141  $\mu\text{m}$ , laius 2 mm.

Mõõteseadme komponendid: laseri kontrolleri LK-GD500 (Keyence, USA), lasersensor LK-G82 (Keyence, USA), andmehõivekaart NI PCI-6251 (National Instruments, USA).



*Mõõteseadme skeem*



*Aktuaatori liigutuse ulatus mõõdetuna laseri sihis.*

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Sven-Erik Mändmaa,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose  
„Ioonjuhtivate süsinikelektroodide valmistamine vurrkatturiga“,

mille juhendajad on Anna-Liisa Peikolainen ja Arko Kesküla,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
  - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
  3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **26.05.2014**